

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-139803

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

---

(51)Int.Cl. C01B 3/38  
B01D 53/52  
B01J 20/02  
B01J 23/80  
H01M 8/06

---

(21)Application number : 10-243336

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1998

(72)Inventor : OKADA OSAMU  
TABATA TAKESHI  
MASUDA MASATAKA  
TAKAMI SUSUMU  
IPPONMATSU MASAMICHI

---

## (54) FUEL BATTERY POWER GENERATION SYSTEM

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a power generation system which may be miniaturized and may be operated stably for a long time by desulfurizing raw fuel by a desulfurizer packed with a copper-zinc based desulfurizing agent.

SOLUTION: The raw fuel is preferably desulfurized to an S content of  $\leq 1$  vol.ppb by the desulfurizer and is further desulfurized to  $\leq 0.1$  vol.ppb. The copper-zinc based desulfurizing agent of the desulfurizer is preferably the desulfurizing agent obtd. by hydrogen reduction of the copper oxide-zinc oxide mixture prep'd. by a codeposition method using a copper compd. (e.g.; copper nitrate) and zinc compd. (e.g.; zinc nitrate) or the desulfurizing agent obtd. by hydrogen reduction of the copper oxide-zinc oxide-aluminum oxide mixture prep'd. by the codeposition method using the copper compd., the zinc compd. and an aluminum compd. (e.g.; aluminum nitrate). The copper-zinc based desulfurizing agent obtd. in such a manner may preferably contain other components, for example, chromium oxide, etc. Hardly decomposable sulfur compds., such as dimethyl sulfide, may be surely removed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of 03.08.1999]

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3050850

[Date of registration] 31.03.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 11-14371

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.09.1999

[Date of extinction of right] 09.08.2004

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-139803

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

B 0 1 D 53/52

B 0 1 J 20/02

B

B 0 1 J 20/02

23/80

M

23/80

H 0 1 M 8/06

G

H 0 1 M 8/06

B 0 1 D 53/34

1.26

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-243336

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

(62)分割の表示

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

特願平1-123420の分割

(72)発明者 岡田 治

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(22)出願日

大阪瓦斯株式会社内

平成11年(1999)5月17日

(72)発明者 田畠 健

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 増田 正孝

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 茂 (外1名)

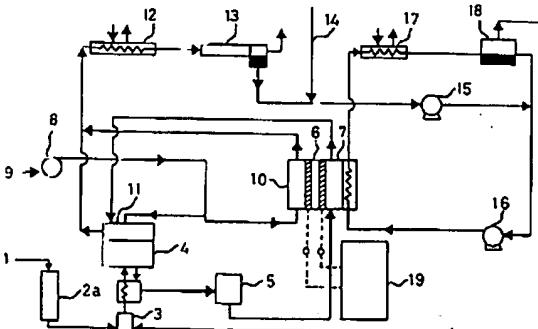
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池発電システム

(57)【要約】

【課題】 長期安定に作動できる燃料電池発電システムを提供する

【解決手段】 原燃料を脱硫する脱硫装置と脱硫された原燃料を水素主成分の燃料ガスに改質する水蒸気改質装置とを少なくとも有する燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置が銅-亜鉛系脱硫剤を充填した脱硫装置で構成されることを特徴とする燃料電池発電システム。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原燃料を脱硫する脱硫装置と脱硫された原燃料を水素主成分の燃料ガスに改質する水蒸気改質装置とを少なくとも有する燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置が銅-亜鉛系脱硫剤を充填した脱硫装置で構成されることを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項2】 脱硫装置により、原燃料の硫黄含有量を1 vol. ppb以下に脱硫する請求項1記載の燃料電池発電システム。

【請求項3】 脱硫装置により、原燃料の硫黄含有量を0.1 vol. ppb以下に脱硫する請求項2記載の燃料電池発電システム。

【請求項4】 脱硫装置の銅-亜鉛系脱硫剤が銅化合物及び亜鉛化合物を用いる共沈法により調製した酸化銅-酸化亜鉛混合物を水素還元して得られた脱硫剤、または銅化合物、亜鉛化合物及びアルミニウム化合物を用いる共沈法により調製した酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物を水素還元して得られた脱硫剤である請求項1乃至3いずれかに記載の燃料電池発電システム。

【請求項5】 原燃料が気体燃料である請求項1乃至4のいずれかに記載の燃料電池発電システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池発電システムに関する。さらに詳細には、燃料極に供給される燃料ガス系を改良し、特に、付臭剤を含む都市ガス等の気体燃料に適した燃料電池発電システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するシステムとして燃料電池が知られている。この燃料電池は、通常、電解質を保持した電解質層を挟んで燃料極と酸化剤極とからなる一対の多孔質電極を対向させて燃料電池を形成し、燃料極の背面に水素等の燃料ガスを接触させ、また酸化剤極の背面に空気等の酸化剤を接触させることにより、このときに生ずる電気化学反応を利用して、上記の両極間から電気エネルギーを取り出すようにしたものである。燃料ガスと酸化剤が供給されている限り、高い変換効率で電気エネルギーを取り出すことができ、また省エネルギー、環境保全等で有利なため実用化研究が活発に行われている。

【0003】この種の燃料電池においては、燃料として水素が汎用され、この水素は、通常、メタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油、液化石油ガス(LPG)、都市ガス等の原燃料を水蒸気改質反応に付して、水素を主成分とする燃料ガスに変換することにより得られている。

【0004】上記の原燃料中の硫黄成分は、水蒸気改質触媒(例えば、Ru系触媒、Ni系触媒等)を被毒し、例えば、原燃料中の硫黄含有量が0.1 ppm程度の状態であ

ってもRu触媒またはNi触媒の表面の約90%が短時間に硫黄で覆われてしまい、触媒活性が著しく劣化する。また、該触媒に対する炭素の析出が認められる。かかる状況から、水蒸気改質反応に付される前に原燃料は脱硫反応に付される。

【0005】従来、原燃料の水蒸気改質に先立って行われている代表的な脱硫方法は、Ni-Mo系またはCo-Mo系触媒の存在下、350~400°Cにて、原燃料中の有機硫黄を水添分解した後、生成するH<sub>2</sub>Sを、350~400°CにてZnOに吸着させて除去する水添脱硫法である。

【0006】図2は、水添脱硫法による脱硫装置及び水蒸気改質装置を有する燃料電池発電システムの代表的な例の基本的構成の概要を示すシステム図である。同図において、原燃料1は、後記一酸化炭素変成器5から導かれる水素を主成分とする燃料ガスと混合されて、水添脱硫装置2bに導入される。水添脱硫装置2bは、原燃料1の入口側から順に、Ni-Mo系、Co-Mo系触媒等が充填された水素添加層とZnO等の吸着剤が充填された吸着層とで構成される。一酸化炭素変成器5を出た燃料ガスの一部と混合された原燃料1は加熱器(図示せず)で350~400°Cに加熱された後、水素添加層で水素添加されて原燃料中の硫黄成分をH<sub>2</sub>Sに変換し、次いで生成したH<sub>2</sub>Sは吸着層で吸着除去され、原燃料1が脱硫される。脱硫された原燃料1は混合器3で水蒸気と混合されて水蒸気改質装置4に導入され、水蒸気改質反応により水素を主成分とする燃料ガスに変換されて排出される。排出された燃料ガスは、含有する一酸化炭素が燃料極7の触媒を被毒すること、また水素への変換効率を高めるため、変成触媒が充填された一酸化炭素変成器5に導入され、一酸化炭素は水素と二酸化炭素に変換される。一酸化炭素変成器5から排出された燃料ガスは、一部が前記の水添脱硫装置2bに送られ、残りは燃料電池本体6の燃料極7に送られて燃料として使用される。燃料極7に流入した燃料ガス中の水素は、コンプレッサー8により酸化剤極10に導入している空気9中の酸素と電気化学的反応を行い、その結果、燃料ガスの一部が消費されて電気エネルギーが得られ、水が副生する。

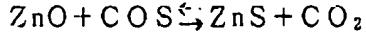
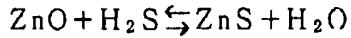
【0007】燃料極7から排出された燃料ガスは、水蒸気改質装置4のバーナー11に送られると共にコンプレッサー8により供給される空気9と合流し、バーナー11で燃焼されて、水蒸気改質装置4の加熱源として利用される。バーナー11から排出された水蒸気を含む排ガスは、熱交換器12を経た後、凝縮器13で気水分離され、分離されたガスは排気される。また、凝集した水は給水ライン14と合流し、給水ポンプ15及び冷却水ポンプ16を経て、燃料電池本体6へ送られ、その冷却に使用される。燃料電池本体6から排出された冷却水は、熱交換器17を経て、気水分離器18に送られ、水と水蒸気に分離される。分離された水は冷却水ポンプ16を

経て、燃料電池本体6の冷却に循環使用され、また水蒸気は前記混合器3に送られ、脱硫された原燃料1と混合された後、水蒸気改質装置4に送られて水蒸気改質反応に利用される。

【0008】このような燃料電池発電システムにおいては、原燃料の脱硫工程に多くの問題点がある。即ち、水添脱硫触媒は、約350°C以上の温度でないと触媒活性がなく、燃料電池の負荷変動に即時に対応し難く、また暖機時間なしに作動させるためには特別の加熱装置や流路制御装置が必要であり、小型化が困難である。

【0009】また、水添脱硫工程において、一定量以上の有機硫黄を含む原燃料の場合、特に都市ガスなどのように付臭剤としてジメチルスルフィドなどの難分解性かつ非吸着性の有機硫黄が含まれている気体燃料の場合には、未分解のものがスリップして、ZnOに吸着されることなく素通りする。また、吸着脱硫に際しては、例えば、

【化1】



で示される平衡のため、H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>などの量も一定値以下とはならない。特に、H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>が存在する場合には、この傾向は著しい。さらに、装置のスタートアップ、シャットダウンなどに際して脱硫系が不安定である場合には、吸着脱硫触媒から硫黄が飛散して、原燃料中の硫黄濃度が増大することもある。従って、現在の脱硫工程は、精製後の原燃料中の硫黄濃度が数ppm～0.1ppmとなるようなレベルで行われており、水蒸気改質触媒の被毒あるいは炭素析出を十分に抑制することはできず、燃料電池を長時間安定的に運転することができないという問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来技術の問題を解消すべく創案されたもので、燃料極に供給される燃料ガス系を改良することにより、小型化でき且つ長時間、安定的に運転することができる燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべくなされた、本発明の燃料電池発電システムは、原燃料を脱硫する脱硫装置と、脱硫された原燃料を水素を主成分とする燃料ガスに改質する水蒸気改質装置とを少なくとも有する燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置が銅-亜鉛系脱硫剤を充填した脱硫装置で構成されることを特徴とするものであり、特に原燃料として都市ガスなどの気体燃料を使用する燃料電池に適した発電システムである。なお、本発明において、銅-亜鉛系脱硫剤とは、銅と亜鉛成分(例えば、酸化亜鉛等)とを少なくとも含有し、さらにアルミニウム成分(例えば、酸化アルミニウ

ム等)、クロム成分(例えば、酸化クロム等)等のその他の成分を含有していてもよい脱硫剤を意味する。

【0012】本発明の燃料電池発電システムでは、原燃料の脱硫に、脱硫剤として銅-亜鉛系脱硫剤が充填された脱硫装置(以下、銅-亜鉛系脱硫装置という)が使用され、該脱硫剤は原燃料中の硫黄含有量を1vol.ppb(硫黄として、以下同じ)以下、通常0.1vol.ppb以下とすることができる。従って、後続の水蒸気改質反応における水蒸気改質触媒の被毒が抑制され、触媒活性を長時間維持することができ、燃料電池の安定した運転が可能となる。

【0013】上記の構成からなる本発明において、原燃料の脱硫に使用される銅-亜鉛系脱硫装置に充填される銅-亜鉛系脱硫剤としては、例えば、特願昭62-279867号及び特願昭62-279868号に開示された銅-亜鉛系脱硫剤が挙げられ、同公報には、それぞれ銅と酸化亜鉛を主成分とする脱硫剤(以下、銅-亜鉛脱硫剤という)及び銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムを主成分とする脱硫剤(以下、銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤という)が開示されている。より詳細には、これらの脱硫剤は次のような方法により調製される。

【0014】(1)銅-亜鉛脱硫剤

銅化合物(例えば、硝酸銅、酢酸銅等)及び亜鉛化合物(例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等)を含む水溶液とアルカリ物質(例えば、炭酸ナトリウム等)の水溶液を使用して、常法による共沈法により沈殿を生じさせる。生成した沈殿を乾燥、焼成(300°C程度)して酸化銅-酸化亜鉛混合物(原子比で、通常、銅:亜鉛=1:約0.3～1.0、好ましくは1:約0.5～3、より好ましくは1:約1～2.3)を得た後、水素含有量6容量%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように不活性ガス(例えば、窒素ガス等)により希釀された水素ガスの存在下に、150～300°C程度で上記混合物を還元処理する。このようにして得られた銅-亜鉛脱硫剤は、他の成分、例えば、酸化クロム等を含有していてもよい。

【0015】(2)銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤

銅化合物(例えば、硝酸銅、酢酸銅等)、亜鉛化合物(例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等)及びアルミニウム化合物(例えば、硝酸アルミニウム、アルミニン酸ナトリウム等)を含む水溶液とアルカリ物質(例えば、炭酸ナトリウム等)の水溶液を使用して、常法による共沈法により沈殿を生じさせる。生成した沈殿を乾燥、焼成(300°C程度)して、酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物(原子比で、通常、銅:亜鉛:アルミニウム=1:約0.3～1.0:約0.05～2、好ましくは1:約0.6～3:約0.3～1)を得た後、水素含有量6容量%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように不活性ガス(例えば、窒素ガス等)により希釀された水素ガスの存在下に、150～300°C程度で上記混合物を還元処理する。このようにして得られた銅-亜鉛-アルミニウ

ム脱硫剤は、他の成分、例えば、酸化クロム等を含有していてもよい。

【0016】上記(1)及び(2)の方法で得られた銅-亜鉛系脱硫剤は、大きな表面積を有する微粒子状の銅が、酸化亜鉛(及び酸化アルミニウム)中に均一に分散しているとともに、酸化亜鉛(及び酸化アルミニウム)との化学的な相互作用により高活性状態となっている。従って、これらの脱硫剤を使用すると、原燃料中の硫黄含有量を確実に1 vol. ppb以下、通常0.1 vol. ppb以下とすることができ、また、ジメチルスルフィド等の難分解性の硫黄化合物も確実に除去することができる。

【0017】本発明において、使用される原燃料としては、従来から燃料電池の原燃料として使用されている種々の燃料が使用し得るが、特に気体燃料が好ましく、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、LPG、都市ガス及びこれらの混合物等が挙げられる。また、酸化剤極に供給される酸化剤としては、例えば、酸素、空気、圧縮空気、富酸素化空気等が挙げられる。本発明の適用される燃料電池の種類は特に限定されず、低温燃料電池(例えば、リン酸電解液燃料電池、固体高分子電解質燃料電池、超強酸電解質燃料電池等)及び高温燃料電池(例えば、溶融炭酸塩燃料電池、固体酸化物電解質燃料電池等)の何れであってもよい。

#### 【0018】

【実施例】以下、実施例を示す添付図面によって、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明燃料電池発電システムの一実施例の概略を示すシステム図であり、図2と同一の部材には同一の符号を付して示した。

【0019】図1において、原燃料1は、必要に応じて、別途設けられた加熱器や熱交換器で予熱された後、銅-亜鉛系脱硫装置2aに流入する。銅-亜鉛系脱硫装置2aには、前記の銅-亜鉛系脱硫剤が充填されており、該脱硫器2aにおける脱硫は、例えば、温度100～400°C程度、好ましくは150～250°C程度、圧力0～10kg/cm<sup>2</sup>・G程度、GHSV500～5000程度にて行われるが、この条件に限定されるものではない。該脱硫器2aから排出された原燃料1は硫黄含有量が1 vol. ppb以下、通常は0.1 vol. ppb以下に脱硫されている。

【0020】斯くして脱硫された原燃料1は混合器3で水蒸気と適宜の混合比で混合された後、水蒸気改質装置4に導入され、水蒸気改質反応に付されて水素を主成分とする燃料ガスに変換される。水蒸気改質装置4は、従来の燃料電池の水蒸気改質装置と同様に、例えば、Ru触媒、Ni触媒等が充填された水蒸気改質装置が用いられる。水蒸気改質装置4から排出される水素を主成分とする燃料ガスは、従来と同様に一酸化炭素変換器5に送られ、一酸化炭素含有量を減少させると共に水素含有量が高められる。次いで、一酸化炭素変換器5から排出された燃料ガスは燃料電池本体6の燃料極7に送られ、コ

ンプレッサー8により酸化剤極10に流入している空気9中の酸素と電気化学的反応を行い、その結果、燃料ガスの一部が消費されて電気エネルギーが得られ、水が副生する。

【0021】なお、燃料極7から排出された燃料ガスの処理(例えば、バーナー11に送り、燃焼させて水蒸気改質装置4の加熱源として利用する等)、酸化剤極10から排出された排ガスの処理、燃料電池本体6の冷却及び冷却水回路等は、従来の装置と同様である。

【0022】本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で種々に変形して実施することができ、また従来公知の種々の機構を付加することができる。例えば、燃料極7に供給する燃料ガス及び酸化剤極10に供給する空気9を負荷に見合って制御する機構や、燃料極7と酸化剤極10間の差圧を検知して差圧を調整する機構が設けられていてもよく、また複数の燃料電池本体6を並列または直列に結合してもよい。さらに燃料極7の燃料ガス供給ラインと燃料ガス排出ラインとの間に燃料再循環ファンを設けて排出された燃料ガスの一部を燃料極7に戻す機構や、酸化剤極10の空気供給ラインと空気排出ラインとの間に空気再循環ファンを設けて排出された空気の一部を酸化剤極10に戻す機構が設けられていてもよい。これらの再循環機構を設けることにより、電極反応後の反応性ガスの再利用を図ると共に排出燃料ガスの水素濃度及び排出空気の酸素濃度を調整し、燃料電池の負荷変動の調整を行うことができる。なお、電気負荷19の負荷形態に応じて、電池と負荷との間にインバーターを設けてもよい。

【0023】以下、試験例及び比較例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら試験例に限定されるものではない。

#### 【0024】試験例1

図1に示される燃料電池発電システムを用いて試験を行った。なお、水蒸気改質装置として、Ru触媒(Ru2%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持)51(かさ密度約0.8kg/l)を充填した水蒸気改質装置(触媒層長さ約1m)を用いた。また、脱硫装置としては、硝酸銅及び硝酸亜鉛を含有する混合水溶液にアルカリ物質として炭酸ナトリウム水溶液を加え、生じた沈殿を洗浄及び汎取した後、高さ1/8インチ×直径1/8インチの大きさに打鍛成型し、約300°Cで焼成し、次いで、該焼成体(銅:亜鉛=約1:1(原子比))を、水素2容量%を含む窒素ガスを用いて温度約200°Cで還元処理して得られた銅-亜鉛脱硫剤201を充填した脱硫装置(脱硫層長さ約50cm)を用いた。

【0025】原燃料として、下記表1に示される成分からなる都市ガス13Aを予熱器で200°Cに予熱した後、10m<sup>3</sup>/hで上記脱硫装置に導入して脱硫した。脱硫したガスを水蒸気と混合した後、水蒸気改質装置に導入し、S/C(原燃料炭化水素中の炭素1モル当りの水蒸気のモル数)=3.3、反応温度450°C(入口)及び

665°C(出口)、反応圧力0.2kg/cm<sup>2</sup>・Gで水蒸気改質反応に付した。水蒸気改質された燃料ガスは、一酸化炭素変成器を経て燃料電池本体の燃料極に導き、酸化剤極に導入された空気中の酸素と反応させて、電気エネ

メタン	86.9容量%
エタン	8.1容量%
プロパン	3.7容量%
ブタン	1.3容量%
付臭剤 ジメチルスルフィド	3mg-S/Nm <sup>2</sup>
t-ブチルメルカプタン	2mg-S/Nm <sup>2</sup>

【0027】上記の試験において、脱硫装置出口のガス中の硫黄含有量を経時に測定したが、2000時間経過後も硫黄含有量は0.1vol.ppb以下であった。また、水蒸気改質触媒は、2000時間経過後においても触媒活性の劣化は認められず、反応開始直後と同様な活性を維持しており、炭素析出も認められず、燃料電池は正常に作動した。

#### 【0028】比較例1

図2に示される燃料電池発電システムにおいて、脱硫剤としてNi-Mo系水添脱硫触媒5リットル及び酸化亜鉛10リットルを充填した脱硫装置を用いたシステムを作製し、試験例1と同様に燃料電池を作動させた。但し、脱硫温度380°C、脱硫器に供給するリサイクル改質ガス(即ち、一酸化炭素変成器からリサイクルする燃料ガス)量は、原燃料に対して2容量%とした。

【0029】その結果、反応開始直後の脱硫装置出口のガスの硫黄含有量は、0.2ppmであり、その後もほぼ変わらなかったが、500時間経過後から改質装置の出口でメタンのスリップが増大し、燃料電池の電気出力が低下し始め、やがて、装置を停止せざるを得なくなつた。このとき改質触媒上には炭素が析出しほぼ完全に劣化していた。

#### 【0030】試験例2

試験例1で用いた燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置の前に加熱器及び冷却器を仮設し、原燃料を加熱または冷却できるようにした他は、試験例1と同様の装置を用いて、同様に燃料電池発電システムを作動させた。但し、この間、8時間毎に、脱硫装置入口の温度を15分かけて約20°Cに低下させ、引き続き15分かけて約200°Cに戻すという操作を行つた。これは、燃料電池発電システムの立ちあげ、停止時の受ける脱硫装置の条件を模擬したこととなる。

【0031】その結果、試験例1と同様、通算2000時間の運転の後も、脱硫装置出口ガス中の硫黄含有量は、0.1vol.ppb以下であり、触媒の劣化も炭素析出も認められず、燃料電池は正常に作動した。

#### 【0032】比較例2

比較例1と同様な装置を用い、試験例2と同様な運転パターンで燃料電池を作動させた。但し、脱硫器入口温度の幅は、20°C~380°C(常用)とした。

ルギーを取り出した。

#### 【0026】

##### 【表1】

メタン	86.9容量%
エタン	8.1容量%
プロパン	3.7容量%
ブタン	1.3容量%
付臭剤 ジメチルスルフィド	3mg-S/Nm <sup>2</sup>
t-ブチルメルカプタン	2mg-S/Nm <sup>2</sup>

【0033】その結果、脱硫器出口のガス中の硫黄含有量は、常用温度では0.2ppmであったが、温度低下時には3ppmに達していた。また、運転開始200時間経過後には、改質装置の出口で原料炭化水素のスリップが増大し、燃料電池の電気出力が低下し始め、やがて装置を停止せざるを得なくなつた。このとき改質触媒上には炭素が析出しほぼ完全に劣化していた。

#### 【0034】試験例3

試験例1において、脱硫装置に充填する銅-亜鉛系脱硫剤として、硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸アルミニウムを溶解する混合水溶液にアルカリ物質として炭酸ナトリウム水溶液を加え、生じた沈澱を洗浄及び汎過した後、高さ1/8インチ×直径1/8インチの大きさに打鍛成型し、約400°Cで焼成し、次いで該焼成体(酸化銅45%、酸化亜鉛45%、酸化アルミニウム10%)を水素2容量%を含む窒素ガスを用いて、温度約200°Cで還元して得られた銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤を用いて、試験例1と同様な試験を行つた。

【0035】その結果、試験例1と同様に、脱硫装置出口ガス中の硫黄含有量を0.1vol.ppb以下に脱硫でき、水蒸気改質触媒の劣化及び炭素析出を抑制することができる事が判明し、また燃料電池は正常に作動した。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明の燃料電池発電システムによれば、下記の効果を奏すことができる。

(1)脱硫性能に優れた脱硫装置が用いられ、原燃料を高度に脱硫して水蒸気改質反応に付すので、水蒸気改質触媒の劣化あるいは炭素析出が防止され、燃料電池を長時間、安定的に運転することができ、また、水蒸気改質触媒コストの低減が図れると共に装置の小型化が可能となる。

【0037】(2)炭素析出を防止して水蒸気改質触媒が高活性を長時間維持することができるので、高S/V運転が可能で装置の小型化及び触媒コストの低減が図れる。また、低S/C運転が可能となり、熱効率、発電効率等の向上に寄与することができる。

【0038】(3)低い温度領域の脱硫が可能であり、従来の水添脱硫のように高温で脱硫する必要がないので、特別な加熱装置を必要とせず、また燃料電池の負荷変動

に対しても迅速に対応することができる。

【0039】(4) 脱硫工程に従来の水添脱硫を用いる場合には、水蒸気改質装置等から水素のリサイクルラインが必要であるが、本発明のシステムにおいては水素のリサイクルラインが不要なので、システムが簡素化され、装置の小型化が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の燃料電池発電システムの一実施例の概要を示すシステム図。

【図2】 従来の燃料電池発電システムの概要を示すシステム図である。

【符号の説明】

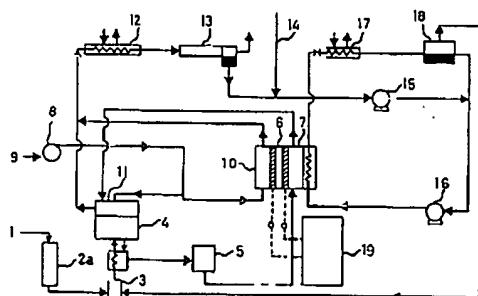
1…原燃料

2a…銅-亜鉛

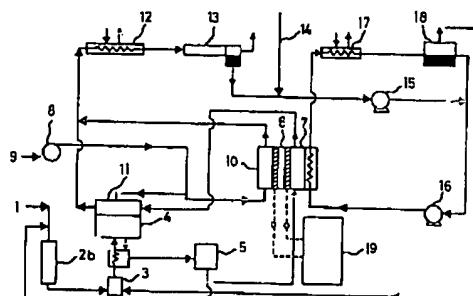
系脱硫装置

2b…水添脱硫装置	3…混合器
4…水蒸気改質装置	5…一酸化炭素
変成器	
6…燃料電池本体	7…燃料極
8…コンプレッサー	9…空気
10…酸化剤極	11…バーナー
12…熱交換器	13…凝縮器
14…給水ライン	15…給水ポン
15…ポンプ	16…冷却水ポンプ
16…気水分離器	17…熱交換器
17…電気負荷	18…

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高見 晋

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 一本松 正道

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内